



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 42 05 984 C 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 G 65/20

②1 Aktenzeichen: P 42 05 984.4-44
②2 Anmeldetag: 27. 2. 92
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 5. 93

DE 42 05 984 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Vollmert, Bruno, Prof. Dr., 7822 St Blasien, DE

⑦4 Vertreter:
Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Sternagel, H.,
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 5060 Bergisch Gladbach;
Dörries, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anwälte, 6703
Limburgerhof

⑦2 Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US	45 10 333
US	39 25 484
US	34 78 109
EP	1 95 910 A
JP	60-1 08 424 A
JP	60-0 42 421 A
JP	49-0 98 898 A

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) oder Polytetramethylenetherglykol (PTMEG) mit enger Molekulargewichtsverteilung durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) bei langsam absinkender Temperatur
- ⑤7 Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Poly(tetramethylenether)glykol durch Beginn der kationischen Polymerisation von Tetrahydrofuran etwas unterhalb der Ceiling-Temperatur und durch gleichmäßige Temperaturniedrigung bei Aufrechterhaltung der bleibenden Nähe des Polymerisationsgleichgewichtes.

DE 42 05 984 C 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) oder Poly(tetramethylenether)glykol (PTMEG) mit einer Molekulargewichtsverteilung durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Initiatoren.

Seit den grundlegenden Arbeiten der Meerweinschule (Zusammenfassung: Ang. Chemie 72, 927 — 934, 1960) ist bekannt, daß man durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran unter Ringöffnung lineare Polytetramethylenether erhält. Für die technische Durchführung des Prozesses haben sich als Initiatoren besonders Fluorsulfonsäure und saure Montmorillonite (Tonerden, Bleicherden) in Kombination mit Essigsäureanhydrid bewährt.

Im Hinblick auf die Verwendung der THF-Polymeren als Weichsegmente in Polyestern, Polyamiden und Polyurethanen müssen beide Kettenenden OH-Gruppen tragen, die sich durch Verseifung der zunächst dort befindlichen Estergruppen bilden. Ebenfalls im Hinblick auf ihre Verwendung werden THF-Polymere mit mittleren Molekulargewichten zwischen 600 und 4000 und möglichst enger Molekulargewichtsverteilung bevorzugt. Während die Höhe der mittleren Molekulargewichte bei den üblichen Polymerisationsverfahren mit Hilfe des Monomer/Initiatorverhältnisses, der Polymerisationstemperatur oder durch Zusatz von kettenübertragend wirkenden Reglern in weiten Grenzen leicht einzustellen sind, war die enge Molekulargewichtsverteilung bisher nur durch besondere Maßnahmen zu erreichen, die gleichermaßen aufwendig und kostspielig sind und meistens noch in ihrer Effektivität zu wünschen übrig lassen. Solche Maßnahmen sind z. B.: Extraktion mit Lösungsmitteln (US-PS 34 78 109; JP-A-60 042 421; JP-A-60 108 424), kontrollierte Depolymerisation (US-PS 39 25 484; EP-A-1 95 910), Dialyse (JP-A-49 098 898) oder spezielle Durchführung des Polymerisationsprozesses (US-PS 45 10 333). Von den genannten besonderen Verfahren scheint das zuletzt genannte Produkte mit besonders enger M-Verteilung zu liefern (ein M_w/M_n -Wert von 1,25 wird beispielsweise für ein Polymeres mit $M_n = 1525$ angeführt; PTHF-Produkte, die ohne besondere Maßnahmen hergestellt sind, haben dagegen M_w/M_n -Werte um 1,6 bis 2,0 und bei ganz einheitlichen Polymeren ist $M_w/M_n = 1,0$). Gemäß US-PS 45 10 333 wird die engere M-Verteilung erreicht durch ein kompliziertes Aufheizen und rasches Abkühlen des Polymerisationsansatzes unter laufender Probenahme und analytischer Überwachung (M_w/M_n und NMR). Abgesehen von der Umständlichkeit der Prozedur ist ein rascher Temperaturwechsel, wie er gemäß US-PS 45 10 333 vorgeschrieben wird, im Labormaßstab mit 1,5 mol oder 108 g THF gemäß Beispiel zwar leicht, im großtechnischen Maßstab aber nur schwer zu realisieren.

Wie soll man beispielsweise einen 2000-Liter-THF-Ansatz 5 Minuten bei 50°C halten und dann, nach Zulauf von 6000 Liter THF, 20 Minuten bei 0°C halten, wenn der Zulauf allein schon erheblich länger als 20 Minuten dauert. Dann soll die Polymerisation plötzlich durch Zusatz von 6000 Liter Wasser abgebrochen werden, ehe der Ansatz das Gleichgewicht erreicht.

Demgegenüber werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten verfahrenstechnischen Mehraufwand PTHF-Produkte mit M_w/M_n -Werten von 1,02 bis 1,10 — und dies überraschenderweise gerade nicht dadurch erhalten, daß man die Reaktion daran hindert, das Gleichgewicht zu erreichen (wie US-PS 45 10 333 lehrt) — sondern sie über den gesamten Reaktionsverlauf hin möglichst nahe beim Gleichgewicht ablaufen läßt.

Das erreicht man erfindungsgemäß auf einfache Weise durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) dadurch, daß man die Polymerisation etwas unterhalb der Ceiling-Temperatur beginnen und in bleibender Nähe des Polymerisationsgleichgewichts unter gleichmäßiger, stetiger oder stufenweiser Erniedrigung der Polymerisationstemperatur bis auf Temperaturen unterhalb 50°C ablaufen läßt.

Bevorzugt erniedrigt man die Polymerisationstemperatur unterhalb 20°C.

Das durch Polymerisation entstehende Polymere ist ein linearer Polyether, für den die Bezeichnungen Polytetrahydrofuran, PTHF, THF-Polymer oder Polytetramethylenether verwendet werden. Diese Bezeichnungen lassen die Art der Endgruppen offen. Da bei der Polymerisation Polyetherketten mit OH-Gruppen (beim Start) bzw. Estergruppen (beim Abbruch) entstehen, die je nach Art des Initiators mehr oder weniger leicht verseift werden, erhält man auf diese Weise Polyetherketten mit zwei OH-Endgruppen entsprechend der Bezeichnung Polytetramethylenetherglykol bzw. PTMEG. Daher ist jedes Verfahren zur Herstellung von PTHF immer auch ein mögliches Verfahren zur Herstellung von PTMEG und jedes Verfahren zur Herstellung von PTMEG immer auch ein mögliches Verfahren zur Herstellung von PTHF.

Wenn auch strenggenommen jede Polymerisation eine Gleichgewichtsreaktion ist, hebt man doch nur solche als Gleichgewichtspolymerisation hervor, bei denen sich das Gleichgewicht im Beständigkeitsbereich des Polymeren, also z. B. zwischen —70 und 100°C, vom reinen Monomeren bei der oberen und dem reinen Polymeren bei der tieferen Temperatur, reversibel durch Erwärmen bzw. Abkühlen verschieben läßt.

Für die THF-Polymerisation gilt infolgedessen die Gleichgewichtsbeziehung

Monomer \rightleftharpoons Polymer

Die Temperatur bei und oberhalb welcher sich keine Polymere bilden können (100% Monomer im Gleichgewicht) ist die Ceiling-Temperatur und liegt für THF bei 83°C.

Geeignete Start-Temperaturen im Sinne der Erfindung liegen zwischen 60 und 80°C, vorzugsweise zwischen 70 und 80°C. Welche Start-Temperatur man wählt, hängt zuerst von der angestrebten Enge der M-Verteilung ab: Je näher die Start-Temperatur bei der Ceiling-Temperatur liegt, desto enger ist die M-Verteilung. Die Wahl der Start-Temperatur kann aber auch durch die Wahl des Initiatorsystems beeinflusst werden, insofern als — je nach Initiator — bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen wie Verfärbungen oder Kettenübertragungen verstärkt auftreten können.

Wie alle Polymerisationsreaktionen verläuft auch die THF-Polymerisation nach dem Schema Start-Wachstum-Abbruch.

Der Start wird durch das Zusammenführen von Monomer und Initiator bewirkt. Als Initiatoren ist seit den ersten Versuchen von Meerwein eine kaum noch zu übersehende Vielzahl von anorganischen und organischen chemischen Verbindungen vorgeschlagen worden, von denen sich freilich nur einige wenige als für die technische Durchführung der THF-Polymerisation geeignet erwiesen haben, z. B. Fluorsulfonsäure, Antimonpentachlorid, Phosphorpentafluorid und Bleicherden (Montmorillonite) in Kombination mit Carbonsäureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid.

Je nach Initiator kann sich das Vermischen von Initiator und Monomer verschieden gestalten. Fluorsulfonsäure, Antimonpentachlorid und Phosphorpentafluorid mischen sich mit THF unter starker Wärmeentwicklung und Dunkelfärbung. Es empfiehlt sich daher, zunächst einmal nur einen Teil des Monomeren (THF, auf Temperaturen unter 0°C vorgekühlt) mit der vorgesehenen Menge des Initiators unter starkem Rühren oder in einer gekühlten Mischdüse zu mischen und dieses "Konzentrat" im Druck-Rührkessel mit der auf die vorgesehene Start-Temperatur von z. B. 75°C erwärmten Hauptmenge des THF zu vermischen. Wenn man die Polymerisation drucklos unter Zusatz eines indifferenten, höhersiedenden Lösungsmittels wie z. B. Toluol durchführt, mischt man vorteilhaft den Initiator zunächst mit diesem und führt die verdünnte Lösung des Initiators unter Rühren dem auf Start-Temperatur vorerwärmten THF bzw. THF-Toluol-Gemisch zu.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist das Montmorillonit-Essigsäureanhydrid-Initiatorsystem besonders geeignet, da beim Vermischen mit dem THF-Monomeren — auch bei höheren Temperaturen — keine Verfärbung auftritt. Man kann zunächst unter Stickstoff bei normaler Temperatur (20 bis 25°C) THF und getrocknete Bleicherde (weniger als 0,1% Wasser) im Druck-Rührkessel-Reaktor (THF siedet bei 65°C) mischen, dann bei geschlossenem Reaktor auf die vorgesehene Start-Temperatur (z. B. 75 bis 83°C) erwärmen und unter starkem Rühren die vorgesehene Menge Carbonsäureanhydrid, vorzugsweise Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid, zuführen. Will man nicht unter Überdruck arbeiten, kann man vor dem Erwärmen oder schon vor dem Vermischen mit Bleicherde zu je 100 Volumenteilen THF 80 bis 120 Volumenteile eines indifferenten, höhersiedenden Lösungsmittels, vorzugsweise Toluol, zuführen.

Von besonderer Bedeutung für diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Mengenverhältnis von THF zu Bleicherde (Montmorillonit) zu Essigsäureanhydrid. Folgende Gewichtsverhältnisse haben sich für die Herstellung von PTHF nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bewährt:

THF/Bleicherde/Anhydrid = 1000/100/100 bis 1000/300/25

Eine Polymerisation beginnt oder startet normalerweise mit dem Vermischen von Initiator und Monomer. Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von diesem Normalfall dadurch, daß es auch den Sonderfall einschließt, bei dem das Vermischen von Monomer (THF) und Initiator bei oder oberhalb der Ceiling-Temperatur stattfinden kann, so daß hier Mischung der Komponenten (Monomer, Initiator) und Start der Polymerisation nicht zusammenfallen: Bei und nach dem Mischen von Initiator und Monomer oberhalb T_c findet so lange keine Polymerisation statt, solange die Temperatur bei oder oberhalb der Ceiling-Temperatur gehalten wird. Erst wenn beim Abkühlen der Initiator-Monomer-Mischung die Ceiling-Temperatur unterschritten wird, setzt die Polymerisation ein. Start-Temperatur und Mischungstemperatur von Initiator und Monomer können also bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verschieden sein. Man kann die Mischung bei beliebigen Temperaturen oberhalb T_c vornehmen, ohne daß dabei die Polymerisation startet. Der Start, d. h. der Beginn des Kettenwachstums, erfolgt erst dann, wenn die Ceiling-Temperatur von THF (83°C) unterschritten wird.

Das Einsetzen der Wachstumsreaktion bei Unterschreiten der Ceiling-Temperatur ist dadurch bedingt, daß die Aktivierungsenergie der Depolymerisation größer ist als die der Polymerisation, so daß bei Temperaturerniedrigung die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p weniger stark abnimmt als die Depolymerisationsgeschwindigkeit v_d und das Gleichgewicht ($v_p = v_d$) zugunsten der Wachstumsreaktion gestört ist. Das Kettenwachstum hält aber nur so lange an, bis durch das Absinken der Monomerkonzentration und das Ansteigen der Polymerkonzentration v_p wieder gleich v_d wird, d. h. ein der erniedrigten Temperatur entsprechendes neues Gleichgewicht erreicht ist. Man erniedrigt daher die Temperatur im Reaktor immer wieder aufs neue (stufenweise oder stetig), wodurch die Polymerisation immer neu in Gang kommt bzw. in Gang bleibt.

Auf diese Weise führt man die Reaktion so, daß sie in bleibender Nähe des Gleichgewichts abläuft. Je langsamer man abkühlt, desto näher bleibt die Polymerisationsreaktion dem der jeweiligen Temperatur zugehörigen Gleichgewicht. Das erfindungsgemäße Verfahren enthält daher auch den Grenzfall des stufenweisen Abkühlens, bei dem auf jeder Stufe die Temperatur so lange gehalten wird, bis das Gleichgewicht praktisch, d. h. nahezu, erreicht ist und das Kettenwachstum aufhört, um erst bei Erniedrigung der Temperatur auf die nächstniedrigere Stufe wieder einzusetzen. Bei rascherem Abkühlen dagegen kann es passieren, daß die Wachstumsreaktion sozusagen nicht mehr nachkommt und die polymerisierende Lösung sich immer weiter vom Gleichgewicht entfernt. Diese Gefahr besteht um so weniger, je höher die Temperatur ist. Man kann daher in den ersten Stadien der Wachstumsreaktion die Polymerisationstemperatur relativ rasch erniedrigen, dann aber — mit absinkender Temperatur — immer langsamer, was bei konstant laufendem Kühlwasser und konstant bleibender Kühlwassereintrittstemperatur von selbst geschieht.

Erfahrungsgemäß erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren THF-Polymere mit ausreichend bis sehr enger Molekulargewichtsverteilung, wenn die polymerisierende Lösung den Temperaturbereich von 83 bis 60°C in 10 bis 30 Minuten, den Bereich von 60 bis 40°C in 20 bis 60 Minuten und den Bereich von 40 bis 20°C in weiteren 1 bis 3 Stunden durchläuft. Will man THF-Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und hohem mittlerem Molekulargewicht, z. B. über $M_n = 2500$, herstellen, so setzt man die Reaktion noch 3 bis 4 weitere Stunden unter gleichmäßigem Abkühlen von 20 auf 0°C fort.

In der Regel wird man den Polymerisationsprozeß unter stetiger Erniedrigung der Temperatur ablaufen lassen, man kann die Temperaturerniedrigung aber auch in mehr oder weniger großen, mehr oder weniger zahlreichen Stufen vornehmen und die Temperatur auf der jeweiligen Stufe konstant halten, wenn sich dies z. B. aus verfahrenstechnischen Gründen leichter durchführen läßt, z. B. bei kontinuierlicher Prozeßführung in einer Kaskadenanordnung der Reaktoren. Bei dieser Betriebsart entstehen normalerweise THF-Polymere mit relativ breiter Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n -Werte größer als 2). Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man den Prozeß kontinuierlich führen kann und trotzdem THF-Polymere mit enger M-Verteilung erhält.

Theoretisch kann man die THF-Polymerisation immer bis zu Umsätzen nahe bei 100% führen, wenn man die Polymerisation bei -60 bis -80°C durchführt oder erfindungsgemäß die Polymerisationstemperatur bis auf -70°C erniedrigt. Das ist in der Praxis nicht durchführbar, weil es zu lange dauern würde, bis bei den tiefen Temperaturen der gemäß Gleichgewicht mögliche hohe Umsatz wirklich erreicht würde. Es gibt jedoch einen Initiator, nämlich PF_5 , der die THF-Polymerisation so rasch ablaufen läßt, daß diese auch bei Temperaturen bis herab zu -30 bis -40°C noch mit praktisch brauchbarer Geschwindigkeit zu hohen Umsätzen und zu fast einheitlichen THF-Polymeren mit hohen Molekulargewichten (über 100 000) führt. Wegen der hohen Viskosität empfiehlt es sich, Polymerisationen mit PF_5 als Initiator unter Zusatz von indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, durchzuführen.

Der Kettenabbruch geschieht durch Destabilisierung der die Polymerisation tragenden, die Addition von neuen Monomermolekülen an die wachsende Kette ermöglichenden Ionenpaare, z. B. durch Zusatz von Wasser oder Alkohol oder sonstiger Stoffe, die mit dem kationischen Kettenende oder dem komplexen Anion (Gegenion) oder dessen Komplexpartner reagieren. So reagiert z. B. das bei Verwendung von Fluorsulfonsäure als Initiator am wachsenden Kettenende befindliche Ionenpaar mit Wasser irreversibel unter Bildung eines OH-Kettenendes, Schwefelsäure und Flußsäure. Bei Verwendung von Bleicherde (Montmorillonite) und Carbonsäureanhydrid als Initiator können die Komplexkomponenten durch Zentrifugieren oder Filtration räumlich getrennt werden, so daß das kationische Kettenende mit dem durch Filtration des stabilisierenden Komplexpartners (Al-Silikat-Oberfläche) beraubten Gegenion (Acetylanion) reagiert unter Bildung einer Essigsäureester-Endgruppe. Das so entstehende Polytetramethylenetherglykolyk (PTMEG)-Diacetat kann in üblicher Weise durch Verseifung oder durch Umesterung mit Ethanol oder Methanol in PTMEG überführt werden.

Beispiel

Ein 5-Liter-Druck-Rührkessel System JUVO (Fa. K. Kurt Juchheim, 5550 Bernkastel-Kues) aus V4A-Stahl (Betriebsdruck: 5 atü) mit Heiz- und Kühlmantel wird durch wiederholtes Evakuieren und Einlassen von Reinst-Stickstoff sauerstofffrei gespült und über eine Säule mit frisch regeneriertem 3-Å-Molekularsieb mit 2000 ml THF beschickt. Das THF ist über festem NaOH destilliert und sodann in einem Zulaufbehälter durch längeres Einleiten von reinstem Stickstoff sauerstofffrei gespült worden. Unter Stickstoffgegenstrom werden über eine Schleuse 400 g einer Bleicherde vom Montmorillonit-Typ (Tonsil Optimum extre (max.) der Firma Süddeutsche AG, München), die 12 Stunden bei 110°C im Vakuum getrocknet worden war, in den Kessel eingeführt. Danach wird noch zweimal evakuiert und mit Reinst-Stickstoff entspannt.

Mit Hilfe eines Umlaufthermostaten wird der Kessel auf 85°C (Innentemperatur) erwärmt, und 100 ml Essigsäureanhydrid — in einem Druck-Zulaufbehälter mit Reinst-Stickstoff sauerstofffrei gespült — werden mit Hilfe von Stickstoffüberdruck in den Rührkessel eingeführt. Fünf Minuten wird die Innentemperatur noch bei 85°C gehalten; dann läßt man die Innentemperatur unter Rühren im Laufe von 20 Minuten auf 60°C und im Laufe weiterer 40 Minuten auf 40°C absinken. Während der Temperaturerniedrigung ist darauf zu achten, daß im Kessel kein Unterdruck entsteht. Durch Nachführen von Stickstoff sorgt man dafür, daß im Kessel stets ein leichter Stickstoffdruck herrscht. Im Laufe der nächsten Stunde erniedrigt man die Innentemperatur gleichmäßig unter Rühren von 40 auf 20°C und läßt die Polymerisation noch eine Stunde weiterlaufen, indem man den Thermostaten durch Leitungswasserkühlung ersetzt. Die Temperatur sinkt auf 10 bis 15°C . Die entstandene Poly-THF-Lösung wird durch Zugabe von 750 ml sauerstofffrei gespültem, trockenem Toluol verdünnt und mit Hilfe eines Druckfilters unter Stickstoffdruck filtriert.

Nichtumgesetztes THF, Toluol und Essigsäureanhydrid werden in einem Rotationsverdampfer, zuletzt im Vakuum, aus der filtrierten Lösung entfernt, und man erhält ein farbloses, hochviskoses PTMEG-Diacetat.

Durch Bestimmung von M_w und M_n (viskosimetrisch bzw. dampfdruckosometrisch) erhält man für das wie beschrieben hergestellte Diacetat $M_w/M_n = 1,05$, d. h., das Präparat ist praktisch einheitlich, und alle Polymerketten sind nahezu gleich lang.

Durch Verseifen, z. B. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension oder einfacher durch Umesterung, z. B. mit katalytischen Mengen CaO läßt sich aus dem Diacetat das Diol (PTMEG) herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) oder Poly(tetramethylenether)glykolyk (PTMEG) mit enger Molekulargewichtsverteilung durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Initiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation etwas unterhalb der Ceiling-Temperatur beginnen und in bleibender Nähe des Polymerisationsgleichgewichts unter gleichmäßiger, stetiger oder stufenweiser Erniedrigung der Polymerisationstemperatur bis auf Temperaturen unterhalb 50°C ablaufen läßt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationstemperatur unterhalb 20°C erniedrigt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiatoren hochgetrocknete Bleicherden (Montmorillonite) in Kombination mit Carbonsäureanhydriden verwendet werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiatoren Phosphorpentafluorid oder dessen Komplexverbindungen verwendet werden.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation diskontinuierlich unter Rühren im Satzbetrieb durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation kontinuierlich, vorzugsweise im Kaskadenreaktor, durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch Kettenabbruch mit solchen Stoffen beendet wird, durch deren Reaktion an den Kettenenden OH- oder Estergruppen entstehen.
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart indifferenten, höher als 100°C siedender Lösungsmittel durchgeführt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -